



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **06091174 A**(43) Date of publication of application: **05.04.94**

(51) Int. Cl. **B01J 29/28**
C07C 5/27
C07C 9/16
// C07B 61/00

(21) Application number: **04010108**(22) Date of filing: **23.01.92**(71) Applicant: **UOP INC**(72) Inventor: **GARY W SKEELS**
FLANIGEN EDITH M

(54) **ACTIVATED BETA-ZEOLITE CATALYST AND
ISOMERIZATION PROCESS USING THE SAME**

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain a crystalline porous three-dimensional solid catalyst having a structure and composition of β -zeolite which is used in the isomerization process of an n-paraffin and to provide a method capable of promoting the catalytic performance (catalytic activity and selectivity) of this catalyst.

CONSTITUTION: A normal paraffinic hydrocarbon is isomerized in order to produce a product containing a

non-linear paraffinic hydrocarbon by using a new β -zeolite catalyst which is activated so as to improve its catalytic performance by treating the catalyst at an activation temp. effective to extremely reduce the concentration of a strong acidic group without markedly lowering the concentration of a weak acidic group which originally presents in the catalyst before the catalyst is activated. Afterward, it is preferable that the isomerization process is carried out at a temp. lower by 300°C or more than the activation temp.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-91174

(43)公開日 平成6年(1994)4月5日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
B 0 1 J 29/28	Z	9343-4G		
C 0 7 C 5/27				
9/16		9280-4H		
// C 0 7 B 61/00	3 0 0			

審査請求 有 請求項の数6(全 13 頁)

(21)出願番号 特願平4-10108

(22)出願日 平成4年(1992)1月23日

(71)出願人 591019243

ユーオービー

UOP

アメリカ合衆国, 60017-5017 イリノイ,
デス プレインズ, イースト アルゴンク
イン ロード 25番地

(72)発明者 ゲアリ ダブリュ スキールス

アメリカ合衆国, 10509 ニューヨーク,
ブリュースター, アール. エフ. ディ.

3, レオナ ドライブ 3番地

(74)代理人 弁理士 佐田 守雄

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 活性化ベータゼオライト触媒及びその異性化プロセス

(57)【要約】

【目的】 この発明はn-パラフィン異性化プロセス及びこのn-パラフィン異性化プロセスに使用するベータゼオライトの構造と組成を有する結晶性多孔質三次元固形触媒及びその触媒能を助長する方法を目的とする。

【構成】 もともと活性化前の触媒に存在する弱酸族濃度を著しく低下させることなく、強酸族濃度を著しく低下させるに有効な活性化温度で処理して触媒の触媒能を向上させるために活性化された新規なベータゼオライト触媒を使用して、直鎖パラフィン炭化水素が非直鎖パラフィン炭化水素を含む生成物を製造するために異性化される。その後、異性化ステップは望ましくは上記活性化温度よりも少なくとも300℃低い温度で実施される。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 弱酸族と強酸族の初期濃度設定に有効な初期温度の空気中又は不活性雰囲気中で炭化水素原料と接触する前に初期ベータゼオライト触媒を加熱し、さらに活性化ベータゼオライトを形成するために、弱酸族濃度を著しく低下させることなく、強酸族濃度を著しく減少させ或いは実質的に除去するに有効な活性化温度で上記加熱を継続して形成される活性化ベータゼオライト触媒組成。

【請求項2】 活性化温度が600ないし700℃で、初期温度が540℃未満である請求項1の触媒組成。

【請求項3】 以下のステップを構成する非直鎖パラフィン炭化水素を形成する直鎖パラフィン炭化水素の異性化プロセス：

(a) 弱酸族及び強酸族の初期濃度を形成するに有効な初期温度の空気中或いは不活性雰囲気中で初期ベータゼオライト触媒を加熱し、かつ活性化ベータゼオライト触媒を形成するために、弱酸族濃度を著しく低下させることなく、強酸族濃度を著しく低下させるか或いは実質的に除去するに有効な活性化温度で上記加熱を継続するステップ、(b) 上記活性化温度よりも低くかつ上記直鎖パラフィン炭化水素の少なくとも一部分を上記非直鎖パラフィン炭化水素に変換するに有効な少なくとも300℃の異性化温度の上記活性化触媒を含む異性化ゾーンへ上記直鎖パラフィン炭化水素と水素を構成する原料を供給するステップ及び(c) 上記非直鎖パラフィン炭化水素を構成する生成物流れを取り出すステップ。

【請求項4】 初期温度が540℃未満であり、活性化温度が600ないし700℃である請求項3のプロセス。

【請求項5】 活性化温度が540℃で活性化後に残留する強酸族の濃度に比較して、強酸族濃度を少なくとも50%低下させるに有効である請求項3又は4のプロセス。

【請求項6】 活性化温度が540℃で活性化後に残留する弱酸族濃度に比較して、弱酸族濃度を増加させるに有効である請求項3、4又は5のプロセス。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 この発明はn-パラフィン異性化プロセス及び、かかるn-パラフィン異性化プロセスに使用するベータゼオライトの構造と組成を有する結晶性多孔質三次元固形触媒の少なくとも一つの触媒能を助長する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 石油精製業で見られる様々な炭化水素変換プロセスの触媒反応でその多くは触媒として結晶性アルミノ硅酸塩ゼオライトを利用している。かかるプロセスの事例として、例えば、ろう分除去、水添ろう分除去、分解、水添分解、アルキル化、異性化、脂環化、不均化などが挙げられる。かかる炭化水素変換プロセスの生成物或いはその一部分はガソリンなどエンジン燃料を

作る混合成分として添加されることが多い。低分子量n-パラフィン炭化水素の非直鎖パラフィン炭化水素への異性化はよく知られた炭化水素変換プロセスであり、様々な特許例えば米国特許第4,210,771号及び第3,150,205号に説明されている。この反応は対応するn-パラフィン炭化水素に比較してイソパラフィン炭化水素のオクタン価が高いので、石油工業で重要なものである。ガソリン混合物は沸騰範囲材料の分布を要求するので、C₄-C₇範囲のイソパラフィンはn-パラフィンからなる対応するガソリン留分よりも高いオクタン価を持つ貴重な混合成分である。異性化の促進に様々な触媒が作られてい

る。例えば塩化アルミなどのFriedel-Crafts 触媒が異性化触媒として知られている。ハロゲン化アルミナ担体に担持された白金などのハロゲン化触媒も炭化水素の異性化に利用されている。さらに結晶性アルミノ硅酸塩ゼオライトが炭化水素の異性化に利用されている。天然及び合成結晶性アルミノ硅酸塩ゼオライトの両方が利用されている。典型的にゼオライトは白金或いはパラジウムなどの貴金属を含んでいる。ゼオライトにはタイプX及びタイプYゼオライト、ZSM-5及びZSM-20ゼオライト、モルデナイト及びベータゼオライトがある。

【0003】 米国特許第3,308,069号はベータゼオライトの製造方法を開示している。この特許はベータゼオライトがアルカリとして水酸化テトラエチルアンモニウムを含む反応混合物から、より詳しくは、結晶化が見られるまで水溶液中で化学組成が酸化物Na₂O₂, Al₂O₃, [(C₂H₅)₄N]₂O, SiO₂とH₂Oの混合物として完全に代表できる酸化物或いは材料の混合物を望ましくは約75~200℃の温度範囲で加熱して製造されることを開示している。高温の反応混合物から晶出する生成物は望ましくは遠心分離或いは濾過によって分離、水洗して乾燥される。このようにして得られた材料は、温度が結晶質の破壊を起さない限り、400~1700°F或いはこれを越える適切な範囲の温度で、空気中或いは不活性雰囲気中で加熱して焼成できる。

【0004】 米国特許第4,642,226号はベータゼオライトの組織を有する結晶性硅酸塩の新らしい改良された形態、上記結晶性硅酸塩の合成における新らしい有用な改良及び、有機化合物すなわち炭化水素化合物変換触媒として上記結晶性硅酸塩の利用に係るものである。この特許は上述の水酸化テトラエチルアンモニウムに代えて、誘導剤すなわち誘発剤としてジベンジルジメチルアンモニウムの使用を開示している。この特許はさらにベータゼオライトが塩溶液を使用する従来の方法でイオン交換できることを開示している。希望される置換カチオンの塩溶液との接触に続いて、ゼオライトが望ましくは水で洗浄、65℃から約315℃の温度範囲で焼成された後、約200℃から約600℃、望ましくは約200℃から約550℃の温度範囲の空気中或いは他の不活性ガス中で触媒活性のある熱分解生成物を得るため1ないし48時間以上の時間焼

成される。この特許は水添化成分すなわち白金を添加して、*n*-パラフィンの水添異性化へのベータゼオライトの利用を開示している。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】上記公知例の開示から、ベータパラフィンが*n*-パラフィン異性化プロセスの触媒として利用のため製造されているのが判る。従って、*n*-パラフィン異性化プロセスに利用のために、ベータゼオライトの少なくとも一つの触媒能、望ましくは触媒活性と選択率を助長するプロセスが求められる。

【0006】

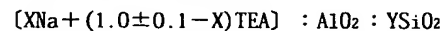
【課題を解決するための手段】この発明は少なくとも一つの触媒能すなわち触媒活性能或いは選択率が助長されたベータゼオライトの組織と組成を有する結晶性多孔質三次元固形触媒を使用する*n*-パラフィン炭化水素異性化プロセスに係るものである。この発明に従って、異性化反応は、もともと強酸、弱酸族を含む触媒で、弱酸族濃度を著しく低下させることなく、強酸族濃度を著しく低下させ、望ましくは除去するに適した温度の空气中或いは不活性雰囲気中で加熱して活性化されたベータゼオライトを使用して実施される。

【0007】この発明の一つの特徴として、炭化水素原料と接触前に原ベータゼオライト触媒を、弱酸族及び強酸族の初期濃度設定に適した初期温度の空气中或いは不活性雰囲気中で加熱しさらに、活性化ベータゼオライト触媒を形成するために、弱酸族濃度を著しく低下させることなく、強酸族濃度を著しく低下させ或いは実質的に除去するに適した活性化温度で上記加熱を継続することにより、炭化水素原料とともに形成された活性化ベータゼオライト触媒組成が提供される。

【0008】この発明の別の特徴として、活性化ベータゼオライト触媒の存在下に非直鎖パラフィン炭化水素を形成する。(a) 原ベータゼオライト触媒を空气中或いは不活性雰囲気中で、弱酸族及び強酸族の初期濃度設定に適した初期温度で加熱しかつ、活性化ベータゼオライト触媒を形成するために、弱酸族濃度を著しく低下させることなく、強酸族濃度を著しく低下させ或いは実質的に除去するに適した活性化温度で上記加熱を継続、(b) 上記*n*-パラフィン炭化水素と水素からなる原料を、上記活性化温度より少なくとも300℃低くかつ上記*n*-パラフィン炭化水素の少なくとも一部分を上記非直鎖パラフィン炭化水素へ変換するに適した異性化温度で、上記活性化触媒を含む異性化ゾーンへ移送及び(c) 上記非直鎖パラフィン炭化水素を含む生成物流れの取り出しのステップで構成された*n*-パラフィン炭化水素異性化プロセスが提供される。

【0009】この発明の触媒組成に利用できるベータゼオライトの組織と組成を有する結晶性多孔質三次元固体(以下“ベータゼオライト”とも呼ぶ)は従来知られた材料であり、例えば、引用によりこの発明に組み込まれ

た上述の米国特許第3,308,069号に説明されている。ここで説明される炭化水素変換プロセスで使用される触媒組成は、後でより詳しく説明される通り、一般に少なくとも一つの無機酸化物マトリックスと組み合わせたベータゼオライトを含んでいる。合成されたままの形態のベータゼオライトの組成は

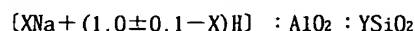


と表現できる。ただし、Xは1未満、望ましくは0.75未満、TEAは誘発剤からのテトラエチルアンモニウムイオンであり、Yは5より大きく100未満である。合成されたままの形態で水和化の水も若干存在する。ナトリウムはベータゼオライトの製造に使用される合成混合物から得られる。この合成混合物は典型的に、酸化物(或いはその化学組成が酸化物の混合物として完全に表現できる材料) Na_2O , Al_2O_3 , $[(C_2H_5)_4N]_2O$, SiO_2 と H_2O の混合物を含んでいる。望ましくは混合物は結晶化が見られるまで75~200℃の温度に保持される。モル比で表現された反応混合物は以下の範囲に収まるのが望ましい。

SiO_2/Al_2O_3	10ないし200
Na_2O /水酸化テトラエチルアンモニウム(TEAOH)	0.01ないし0.1
TEAOH/ SiO_2	0.1ないし1.0及び
H_2O /TEAOH	20ないし75

高温の反応混合物から晶出する生成物は適切に遠心分離又は濾過により分離され、水洗浄、乾燥される。

【0010】このようにして得られた材料は空气中或いは不活性雰囲気中で、通常200ないし1000℃以上、望ましくは550ないし750℃、より望ましくは75ないし約675℃、最も望ましくは600ないし650℃範囲内の温度で望ましくは0.25時間、より望ましくは0.50時間を越える時間焼成されねばならない。焼成がベータゼオライトの触媒サイトの劣化を惹き起さないことが望ましい。この焼成は触媒誘発剤すなわちTEAの代りに或いはTEAに加えて使用されるテトラエチルアンモニウムイオン或いはジベンジルジメチルアンモニウムイオンの少なくともかなりな部分を触媒誘発剤から水素イオンに酸化及び/又は分解し、水を除去して実質的に誘発剤を含まないベータゼオライトを提供する。焼成ベータゼオライトはH-形態ベータゼオライトとしても知られている。ここに使用される表現“少なくともかなりな部分”及び“実質的に……を含まない”は少なくとも50重量%、望ましくは少なくとも75重量%、もっとも望ましくは100重量%の合成されたままのベータゼオライトからの触媒誘発剤の酸化及び/又は分解を指している。触媒誘発剤の100重量%の酸化及び/又は分解によってベータゼオライトの構造式は



と表現できる。ただしX及びYはすでに定義した通りである。水和度は焼成後はゼロと考えられる。

【0011】H-形態ベータゼオライトは、ついで望ましくは、構造式 $(\text{NH}_4 \blacktriangle \text{上付き} + \blacktriangledown \text{交換による無水ベース})$

$[(\text{XNH}_4 \blacktriangle \text{上付き} + \blacktriangledown) + (1 \pm 0.1 - \text{X})\text{H}] : \text{AlO}_2 : \text{YSiO}_2$
ただしX及びYはすでに定義された通り、のベータゼオライトを与えるために、ナトリウムが水素形成カチオンにより置換された $\text{NH}_4 \blacktriangle \text{上付き} + \blacktriangledown$ 或いは四級アンモニウムなどのハイドロニウム以外の少なくとも一つの水素形成カチオンを含む塩溶液でイオン交換される。この発明によると、ベータゼオライトの水素形成カチオン交換形態は構造式 (無水ベース)

$[\text{X} \blacktriangle \text{下付き} n \blacktriangledown \text{M} + (1 \pm 0.1 - \text{X})\text{H}] : \text{AlO}_2 : \text{YSiO}_2$

ただしX及びYはすでに定義された通り n は任意の金属Mの原子価、の材料を与えるため選択的に金属カチオン交換処理できる。

【0012】この発明によると、ベータゼオライトの水素形成カチオン交換形態或いはベータゼオライトの金属カチオン交換形態は望ましくは少なくとも一つの無機酸化物マトリックス成分と組み合わせ、以下説明される炭化水素異性化プロセスにおける触媒の少なくとも一つの触媒能を助長するに充分な温度と時間で空气中或いは不活性雰囲気中で加熱して活性化できる。この発明で使用するベータゼオライト生成物の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比は一般に15:1ないし45:1、望ましくは20:1ないし30:1、より望ましくは22:1ないし26:1の範囲である。

水酸化テトラエチルアンモニウムなどの誘発剤が製造に利用されるので、電気的中性から要求され又本文の理論構造式に示されたものに加えて、その空孔内部に水酸化物或いは硅酸塩として閉鎖されたテトラエチルアンモニウムを含むことがある。構造式は結晶格子の四面体配位でアルミニウム原子当り1等量カチオンを使用して計算される。ベータゼオライトはすでに定義された組成を示すほか、米国特許第3,308,069号に記載されたX線回折データにより特徴付けることもできる。

【0013】ベータゼオライトは、 $\text{NH}_4 \blacktriangle \text{上付き} + \blacktriangledown$ 或いは四級アンモニウムなど少なくとも一つの水素形成カチオンの塩溶液と上記ベータゼオライトを接触 (無機酸化物マトリックス成分の存在下或いは不在下で) させて有機誘発剤を除去するため焼成処理に引き続きイオン交換するのが望ましい。ベータゼオライトは選択的に水素形成カチオン交換に続いて金属カチオン交換できる。適切な金属カチオンはIIA族、IIIA族、IIIB-VIIB族すなわちニッケル、コバルト、鉄、マンガン、銅、白金、パラジウム、ロジウム及びその混合物を含むもののカチオンで構成されるグループから選択されたカチオン及び、セリウム、ランタナム、プラセオジウム、ネオジミウム、プロメチウム、サマリウム、ユーロピウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビ

ウム、ツリウム、イッテルビウム、ルテニウム及びこれら混合物から選択される希土類カチオンを含んでいる。勿論、金属カチオン交換の結果存在する金属カチオンは望まれる炭水化素交換プロセスに実質的な逆効果を示してはならない。かかるイオン交換の結果、ベータゼオライトは少なくとも一つのカチオンすなわち水素形成カチオン及び/又は合成の結果もともとベータゼオライトと会合していたカチオンと異なる金属カチオンを含むことができる。イオン交換の結果存在するカチオンは原料ベータゼオライトの重量当り0.1ないし20重量%の有効量、典型的に0.5ないし10重量%の有効量であるのが望ましい。

【0014】イオン交換は一般に触媒容積当り5ないし15容積量の水を添加してベータゼオライト触媒のスラリーを調製した後、選択されたカチオンの溶液を添加して実施される。ついでこの混合物は濾過され、カチオン塩溶液処理により存在する過剰のアニオンを除去するため水洗される。ベータゼオライトは少なくとも一つの無機酸化物マトリックス成分とともに使用されるのが通例でその組み合わせはイオン交換後かつ活性化前に構成されるのが望ましい。ベータゼオライトは以下説明される通り、一つ以上の様々な無機酸化物マトリックス成分とともに使用できるが、有効な触媒活性を提供するためにベータゼオライトの空孔組織が開放された状態にとどまり、原料と容易に接触できることが重要である。触媒調製に利用できる代表的な無機酸化物マトリックス成分として、シリカ/アルミナ、粘土、シリカ、アルミナ、シリカ・アルミナ、シリカ・ジルコニヤ、シリカ・マグネシヤ、シリカ・トリアス、シリカ・ベリリアス、シリカ・アルミナ・トリアス、シリカ・アルミナ・ジルコニヤ、アルミナ・ボリアス、アルミナ・チタニヤスなど及びこれらの混合物が挙げられる。マトリックスはゾル、ハイドロゲル或いはゲルの形態で代表的には利用できるいくつかの形態のある伝統的なシリカ・アルミナ触媒などのアルミナ、シリカ又はシリカ・アルミナ成分である。最終触媒はバインダを必要とすることなく撒布乾燥或いは形成されることもあるが、マトリックスはいくつの場合に“バインダ”として作用する。これらマトリックス材料はシリカとアルミナのコアゲルとして或いは予備形成、予備熟成されたハイドロゲル上に沈澱させたアルミナとして調製できる。シリカはマトリックス中に存在する固形物の主要マトリックス成分としてすなわち、5ないし40重量%、望ましくは10ないし30重量%範囲の量で存在する。シリカは75重量%シリカと25重量%アルミナ或いは87重量%シリカと13重量%アルミナからなるコアゲルの形態で使用することもできる。無機酸化物マトリックスは典型的に最終触媒中に全触媒に対して0ないし99重量%望ましくは5ないし90重量%範囲の量で存在する。粘土、一酸化炭素酸化促進剤などを含くめ、最終触媒においてベータゼオライトとともに他の材

料を使用することもこの発明の範囲に含まれる。

【0015】この発明で利用できる代表的なマトリックスシステムは引用によりこの発明に組み込まれる英国特許明細書第1,315,553号及び米国特許第3,446,727号、第4,086,187号に開示されている。この発明の触媒はマトリックス成分とともに使用でき、マトリックス成分はシリカ又はアルミナ成分であってもよい。アルミナ成分は各種アルミナの離散粒子すなわちシェードペーマイトを構成できる。アルミナ成分はグラム当たり20平方メートル(M^2/g)を越える、望ましくは $145M^2/g$ を越える、例えば 145 ないし $300M^2/g$ のBrunauer, Emmet及びTellerの方法(BET)で測定された総表面積を持つ離散粒子の形態である。アルミナ成分の空孔容積は典型的に $0.35cc/g$ を越えている。アルミナ粒子の平均粒子寸法は一般に10ミクロン未満、望ましくは3ミクロン未満である。アルミナは単独でマトリックスとして利用或いは他のマトリックス成分と複合化される。アルミナ成分は任意のアルミナでよく、望ましくは、アルミナがかなり量の残留可溶性塩を含む不純無機ゲルに添加された場合、塩が表面及び空孔特性を著しく変化させたり或いは、変化を受ける予備成形された多孔質アルミナへの化学的侵食を促進しないように、その表面積と空孔組織が安定化された物理的形態に予備成形される。例えばアルミナは典型的には適切な化学反応で形成され、ついでスラリー熟成、濾過、乾燥さらに残留塩の残らぬよう水洗され、その揮発分を15重量%未満に下げたため加熱されたアルミナである。アルミナ成分は最終触媒中に全触媒に対して5ないし95重量%望ましくは10ないし30重量%範囲の量で存在する。さらにアルミナハイドロゾル、ハイドロゲル或いは含水アルミナスラリーを触媒調製に使用できる。ベータゼオライト及び一つ以上の無機酸化物成分の混合物はスプレードライ、ペレット化、押出成形及びその他適切な伝統的手段を含めた標準の触媒成形法により触媒の最終形態に成形できる。

【0016】ベータゼオライトを含む触媒は任意の伝統的な方法により調製できる。シリカ・アルミナ及び多孔質アルミナを使用するかかる触媒の調製方法の一つは、シリカ/アルミナハイドロゲルスラリーを形成するよう硫酸アルミ溶液と硫酸ソーダを反応させ、ついで所要の空孔特性を呈するように熟成し、外部の望ましくない多量のナトリウム及び硫酸塩イオンを除去するよう濾過し、ついで水中で再びスラリー化するものである。アルミナは適切な条件下で硫酸ソーダと硫酸アルミの溶液を反応させ、アルミナの希望される空孔特性を与えるようスラリーを熟成、濾過、乾燥、ナトリウム及び硫酸塩イオンを除去するため水中で再びスラリー化及び15重量%未満に揮発分を減少させるための乾燥により調製される。ついでアルミナは水中でスラリー化され、不純なシリカ・アルミナハイドロゲルのスラリーと適切な割合で混合される。ベータゼオライトはついでこの混合物に添加できる。充分な

量の各成分が所要の最終組成を与えるために利用される。得られた混合物はついで残留する外部可溶性塩の一部を除去するために濾過される。濾過された混合物はついで乾燥固形物を製造するよう乾燥される。乾燥固形物は引き続き水中で再スラリー化され、実質的に望ましくない可溶性塩がなくなるよう洗浄される。触媒はついで15重量%未満の残留水分になるよう加熱して或いは加熱しないで乾燥される。触媒は以下説明される通り活性化後使用される。

【0017】この発明の目的に対して、ベータゼオライト触媒は弱酸族及び強酸族の初期濃度を設定するに適切な初期温度の空气中或いは不活性雰囲気中で加熱し、活性化前の触媒に弱酸族及び強酸族いずれも存在するが、弱酸族濃度を著しく下げることなく、強酸族濃度を著しく下げるのに適した活性化温度で上記加熱を継続して活性化されねばならない。強酸族の代表的なものはハイドロニウムカチオンすなわち H_3O^+ ▲上付き+▼であり、又弱酸族の代表的なものはヒドロキシアルミニウムカチオンすなわち $Al(OH)_3$ ▲下付き-X▼▲上付きX+▼である。各酸族の濃度定量法はこの発明にとって重要なものではない。一つの適切な方法は文献：D. W. Breck 及び G. W. Skeels, ゼオライト化学 I、アンモニウム交換ゼオライト Y の熱処理におけるアルミニウムの役割、第6回国際触媒会議事録、第2巻、ページ645~659、化学協会、ロンドン(1977)に示されている。この手法は一般に塩化ソーダ溶液中でのゼオライト試料の処理、ついで二つの終端点、低pH値すなわち弱酸の終端点と高pH値すなわち弱酸の終端点を求めるため苛性ソーダによる試料の滴定を含んでいる。ゼオライト1g当り苛性ソーダミリ等量単位表現の結果が各酸族に対して求められ酸濃度に換算される。活性化温度はベータゼオライト1g当りNaOH 0.2ミリ等量未満にハイドロニウムカチオン濃度を下げるに効果的であるのが望ましい。活性化温度はハイドロニウムカチオンを実質的に除去するのに効果的であるのがより望ましい。さらに活性化後のヒドロキシアルミニウムカチオン濃度がベータゼオライト1g当りNaOH少なくとも0.8ミリ等量の水準に相当するのが望ましい。

【0018】上述引用の多くの文献はベータゼオライトが $540^\circ C$ の温度で活性化されることを開示している。この発明によると活性化温度は、 $540^\circ C$ で活性化後に残留する強酸族濃度に比較して強酸族濃度を少なくとも50%下げるに有効であるのが望ましい。又この発明によると、活性化温度は $540^\circ C$ で活性化後に残留する弱酸族濃度に比較して弱酸族濃度を増加させるに有効なことが望ましい。より望ましくは少なくとも20%増加される。一般に弱酸サイト濃度を著しく下げることなく強酸サイト濃度を著しく低下できる範囲に相当する活性化温度は少なくとも $600^\circ C$ かつ $700^\circ C$ 未満である。活性化温度は $625 \sim 675^\circ C$ 範囲であるのが望ましい。活性化時間は極めて

重要なものではなくベータゼオライトの結晶度を破壊せぬ限り、典型的に0.25時間、望ましくは0.50時間を越えるものである。1時間以上のベータゼオライト触媒の活性化がこの発明の望ましい特徴である。

【0019】この発明の活性化プロセスは合成段階以降の任意の段階にあるベータゼオライト含有触媒で実施できる点は注目に値する。すなわちこの発明のプロセスは合成形態、焼成形態或いはイオン交換形態のベータゼオライトで実施できる。さらに、この発明のプロセスは同じく再生触媒すなわち、炭素除去のために酸化再生処理された触媒の処理にも利用できるものと理解されねばならない。従ってこの発明の一つの特徴として焼成ステップが上述のイオン交換及び活性化ステップとともにプロセスに組み込みできる。従ってこの発明のプロセスに焼成ステップを含めることにより、誘発剤を含有する合成したままのベータゼオライトについて実施できる。

【0020】この発明の別の特徴として、焼成ステップの実施は要求されない。例えば触媒納入業者は予め焼成されたベータゼオライトを提供できる。このような場合、プロセスは上述のイオン交換ステップと活性化ステップを含むことになる。この発明のさらに別の特徴としてイオン交換ステップの実施は要求されない。ベータゼオライトが上述の通りすでにイオン交換されており、又恐らく触媒が反応塔に装填できる状態に乾燥されている場合にはこれが適切であろう。

【0021】この発明の望ましい特徴により、直鎖／非直鎖パラフィン系炭化水素が活性化温度よりも少なくとも300℃低くかつn-パラフィン炭化水素の少なくとも一部分を非直鎖パラフィン炭化水素生成物に変換するに適した異性化温度の反応ゾーンで活性化されたベータゼオライト触媒と接触させられる。反応塔へ送られるn-パラフィン炭化水素原料は一般にC₅ないし約C₁₅炭素原子範囲のn-パラフィンを含み、望ましくは5ないし6炭素原子を含む飽和炭化水素の各種異性体で主として構成されるのが望ましい。このような原料は通常、精製蒸溜操作から得られ、従って、少量のC₇以上の炭化水素を含むことがあるが、ごく微量であることが多い。オレフィン系炭化水素は原料中約4モル%未満であるのが有利である。芳香族及び環式パラフィン分子は比較的高いオクタン価を示すが異性化プロセスで著しく分解されかつ／又は極めて低いオクタン価の分子に変換される。従って望ましい原料は全体で約25モル%を越える芳香族及び環式パラフィン系炭化水素を含んでいてはならない。C₅及びC₆非環式パラフィンが原料の少なくとも75モル%を占め、少なくとも25モル%がn-ペンタン及び／又はn-ヘキサンであるのが有利である。下記組成の原料が代表的なものである。

組 成	重量%
C ₄ マイナス	4.1
i-C ₅	24.5
n-C ₅	27.8
i-C ₆	27.4
n-C ₆	14.7
C ₇ プラス	1.5

この発明に従って適切に処理された望ましい原料の前述の説明で“ペンタン及びヘキサンの各種異性体”という表現は化合物のすべての分岐鎖及び環式形態及び直鎖形態を指すことを意図したものである。又プレフィックス記号“iso”及び“i”は指示された化合物のすべての分岐鎖及び環式形態の一般名称となるよう意図したものである。

【0022】n-パラフィン炭化水素異性化プロセスが進行する状態は様々に変更できる。異性化反応は広い温度範囲にわたって実施できるが一般に90ないし425℃の範囲である。望ましくは異性化温度は約240～300℃の範囲、より望ましくは250～290℃の範囲である。活性化ベータゼオライト触媒組成の充填体積当り、異性化可能なn-パラフィン炭化水素の単位時間当り約0.25ないし約5液体容積の空間速度が望ましくは690kPa (100psi) から6,900kPa (1,000psi) 範囲の反応ゾーン圧で望まれる。特に異性化反応を異性化可能なn-パラフィン炭化水素1モル当り約0.5ないし約5モル範囲の水素の存在下に実施するのが望ましい。水素を含むガスが適当であり、純水素を使用する必要はない。ナフサの触媒交換など異性化反応の生成物分離施設が適当な富水素ガス供給源である。これらの富水素ガスは典型的に軽質炭化水素すなわちC₁-C₃を含み又その他化合物を含むこともある。

【0023】n-パラフィン炭化水素変換プロセスはバッチ、半連続或いは連続方式で実施できる。プロセスは単一反応ゾーン或いは直列又は並列に配置された多数の反応ゾーンで実施でき、又長い管状ゾーン或いは多数のこれらゾーン内で間隔的或いは連続的に実施できる。複数反応ゾーンが使用される場合、希望の生成混合物に対応した直列に一つ以上のこのようなベータゼオライト触媒組成を使用するのが有利である。n-パラフィン炭化水素異性化プロセスの性格により動的（すなわち流動化或いは移動）床システム又は固定床よりも様々な輸送床の任意システムでベータゼオライト触媒組成を使用して特定プロセスの実施が望ましいこともある。このようなシステムは特定時間経過後ベータゼオライト触媒組成の再生（必要であれば）に簡単に対応できる。再生が要求される場合、ベータゼオライト触媒組成は再生される再生ゾーンへ、例えば、酸素を含む雰囲気中で酸化により炭素質材料を除去して移動床として連続的に導入できる。

【0024】実施例1

50 硫酸ソーダ5.8g（無水重量）をガラスビーカー中の40%

水酸化テトラエチルアンモニウム (TEAOH) 55.6 g に添加して室温で5分間攪拌する。得られた混合物を還流させるよう攪拌しつつ加熱しアルミン酸ソーダを溶解させるため2分間その状態に保つ。得られる溶液は淡黄色でアルミン酸ソーダの溶解は不完全であった。ガラスビーカーを冷却した攪拌ホットプレートへ移し攪拌しながら室温へ冷却する。溶液が冷えると追加の微小固形物がガラスビーカーの底及び側面に付着した溶液中に現われた。白色固形物をテフロン製へらでガラスビーカーの側面から掻き落して攪拌した。アルミン酸ソーダ/TEAOH溶液が冷えた後 Ludox LS シリカ145.4 g が徐々に添加された。得られたスラリーは極めて粘稠になりテフロン製へらによる追加の手作業攪拌が粘稠化するゲルの混合を維持するのに必要であった。ゲルは Ludox LS シリカをすべて添加後さらに10分間磁気スターラで攪拌された。ゲルを二分割してそれぞれ約93 g 及び105 g の分離したテフロン製ライナに入れた。各テフロン製ライナをステンレス鋼製反応装置に入れ、温度150℃のオープン中で蒸解した。6日後二つの反応装置をオープンから取り出して一昼夜冷却した。内容物を合わせて脱イオン処理水追加20ミリリットルでスラリー化して濾過した。生成物は室温で乾燥され、X線粉体回析法で調べるとベータゼオライトの固有X線粉体パターンを示した。ベータゼオライト生成物の収量は約50 g であった。ベータゼオライト生成物の特性分析値は以下の通り：

Na ₂ O , 重量%	0.47
(TEA) ₂ O, 重量%	18.27
(NH ₄) ₂ O, 重量%	—
Al ₂ O ₃ , 重量%	6.38
SiO ₂ , 重量%	75.27
(TEA) ₂ O/Al ₂ O ₃	1.18
(NH ₄) ₂ O/Al ₂ O ₃	—
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	20.01

ベータゼオライト生成物についてテトラエチルアンモニウムカチオンを分解するため、温度600℃の流動する空

気中で2時間焼成された。冷却後、焼成されたベータゼオライト生成物は還流状態で(3回)NH₄NO₃溶液(焼成されたベータゼオライト生成物1 g 当り 5 g NH₄NO₃)でイオン交換、蒸溜水で洗浄し室温で乾燥された。焼成されたアンモニウム交換ベータゼオライトの分析値は以下の通りであった。

Na ₂ O , 重量%	<0.03
(TEA) ₂ O, 重量%	—
(NH ₄) ₂ O, 重量%	2.69
Al ₂ O ₃ , 重量%	6.56
SiO ₂ , 重量%	89.46
(TEA) ₂ O/Al ₂ O ₃	—
(NH ₄) ₂ O/Al ₂ O ₃	0.81
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	23.15

【0025】実施例2-11

実施例1で調製された焼成アンモニウム交換ベータゼオライト生成物について円筒状の石英管反応装置(長さ254mm、内径10.3mm)を使用してn-ブタン分解活性を試験した。n-ブタン分解能は触媒活性の有用なスクリーニングテストであり異性化活性の指標である。反応装置に0.5ないし5 g の量で焼成アンモニウム交換ベータゼオライト生成物の0.42ないし0.84mm寸法の粒体(20-40メッシュ)を充填した。ついで焼成アンモニウム交換ベータゼオライト生成物を反応装置内で下表1に示す活性化温度のヘリウム又は空気流中で1時間活性化された。反応原料は2モル%のn-ブタンを含むヘリウム-n-ブタン混合物であり、ベータゼオライト生成物の活性化後、500℃に維持された反応装置温度で1分間50cm³の割合で反応装置へ送られた。原料及び反応装置流出物の分析が従来のガスクロマトグラフィ手法により実施された。反応装置流出物はオンストリーム操作10分後に分析された。分析データから擬一次速度定数(kA)が計算された。計算結果が表1に示されている。kAの値が小さいほど触媒活性能は低い。

【表1】

実施例No.	活性化温度(°C)	n-ブタン消費	生成物中の	kA
		%	n-ブタン,%	
2	500空気	91.3	0.4	126
3	500ヘリウム	88.4	1.1	128
4	550空気	89.1	0.2	132
5	550ヘリウム	—	—	—
6	600空気	93.1	0.1	184
7	600ヘリウム	93.3	0.1	170
8	650空気	98.6	0.0	245
9	650ヘリウム	99.7	0.0	305
10	700空気	82.2	0.0	60
11	700ヘリウム	—	—	—

【0026】実施例12-17

この発明によるベータゼオライトの高温活性化による改善された触媒効果を実証するために、n-ブタン分解テストが比較の目的でLZ-202について実施された。LZ-202、すなわち有機自由系で合成されたオメガ型ゼオライトは炭化水素変換反応についてよく知られた活性触媒である。アンモニウム交換LZ-202の個別サンプルについて

上記実施例2-11で説明された手法に従ってn-ブタン分解能が試験された。結果は下表2に示されており、活性能に関してなんら特異な効果を示していない。典型的に550°Cの温度が殆どの触媒材料について最適触媒活性化温度であるのが判る。

【表2】

実施例No.	活性化温度(°C)	n-ブタン消費	生成物中の	kA
		%	n-ブタン,%	
12	500空気	76.8	4.1	71
13	500ヘリウム	82.1	3.5	57
14	550空気	85.5	3.1	100
15	550ヘリウム	74.1	4.0	60
16	600空気	62.5	4.6	56
17	600ヘリウム	56.0	5.0	37

【0027】実施例18

アルミン酸ソーダ51.74g(無水重量)を40%水酸化テトラエチルアンモニウム(TEAOH)361.4gに添加、還流状態で加熱する前に磁気スターラで5分間室温で混合した。得られたスラリーをプラスチック製ビーカーに移し、冷えるまでジフイペイン混合スターラが組み込まれた Heidolph ミキサで撹拌した。冷えた状態でLudox LS シリカ945.1gを徐々に撹拌しながらアルミン酸ソーダ/TEAOHスラリーに添加した。極めて粘稠なゲルが得られ、スラリー混合を継続するために追加の手作業撹拌が必要であった。Ludox LS シリカ添加後、ゲルを5分間混合するとやや粘稠度が低下した。ゲル1295.5gを2リットル容量の反応装置に移し155°Cの温度で7日間蒸解した。つい

で反応装置を一昼夜放冷した。初期濾過は緩慢であったが、生成物を脱イオン処理水で洗浄すると濾過がより容易になった。濾過のpH値が10未満になるまで洗浄後、固形生成物を室温で乾燥して完全に特徴付けされた。この調製の収量は350gであった。生成物はベータゼオライトの固有X線粉体パターンを示した。ベータゼオライト生成物の分析値はつぎの通りである。

Na ₂ O	重量%	0.85
(TEA) ₂ O	重量%	15.63
(NH ₄) ₂ O	重量%	—
Al ₂ O ₃	重量%	6.12
SiO ₂	重量%	77.40
(TEA) ₂ O/Al ₂ O ₃		0.94

	15
(NH ₄) ₂ O/Al ₂ O ₃	—
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	21.44
テトラエチルアンモニウムカチオンを分解するために、ベータゼオライト生成物をついで温度600℃の空気流中で2時間焼成した。冷却後、焼成ベータゼオライト生成物を還流状態（3回）でNH ₄ NO ₃ 溶液（焼成ベータゼオライト生成物1g当り 5g NH ₄ NO ₃ ）でイオン交換、蒸溜水で洗浄して室温で乾燥した。焼成アンモニウム交換ベータゼオライト生成物の分析値はつぎの通り。	
Na ₂ O , 重量%	<0.03
(TEA) ₂ O, 重量%	—
(NH ₄) ₂ O, 重量%	2.78

	16
Al ₂ O ₃ , 重量%	6.03
SiO ₂ , 重量%	90.26
(TEA) ₂ O/Al ₂ O ₃	—
(NH ₄) ₂ O/Al ₂ O ₃	0.90
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	25.39

【0028】実施例19-28

実施例18で調製された焼成アンモニウム交換ベータゼオライト生成物の個別サンプルについて上記実施例2-11に説明された手順に従ってn-ブタン分解能を試験し

た。結果が下表3に示される。

以下余白

【表3】

実施例No.	活性化温度(℃)	n-ブタン消費		生成物中の n-ブタン,%	kA
		%			
19	500空気	87.6	1.7	139	
20	500ヘリウム	85.5	1.0	120	
21	550空気	85.2	0.5	123	
22	550ヘリウム	—	—	—	
23	600空気	95.0	0.0	182	
24	600ヘリウム	95.4	0.1	173	
25	650空気	98.1	0.0	210	
26	650ヘリウム	97.6	0.0	230	
27	700空気	65.1	0.4	71	
28	700ヘリウム	—	—	—	

この発明の独特な性格を実証するために、要求される活性化ステップ或いは一つ以上の望ましい処理ステップ例えば焼成及び／又はイオン交換を省略した以下の実施例29-36が実施された。

【0029】実施例29-32

最終活性化ステップとアンモニウム交換ステップを含まない点を除いて実施例18に説明された手順に従ってベータゼオライト生成物を調製した。ベータゼオライト生成

物について、上記実施例2-11に説明された手順に従ってn-ブタン分解能を試験した。結果が下表4に示される。結果はこの発明に従って調製されたベータゼオライト生成物に比較してこのベータゼオライト生成物の劣った活性性能を実証しさらに要求される触媒調製ステップの重要性を裏付けている。

以下余白

【表4】

実施例No.	焼成温度(℃)	n-ブタン消費		生成物中の n-ブタン,%	kA
		%			
29	550空気	23.5	6.9	22	
30	600空気	44.8	2.3	63	
31	650空気	33.9	3.6	43	
32	700空気	46.6	1.2	43	

【0030】実施例33

触媒誘発剤を酸化する初期焼成ステップを省略する点を

除いて上記実施例18に説明された手順に従ってベータゼオライト生成物を調製した。ベータゼオライト生成物を

アンモニウム交換、空气中温度550℃で活性化した後、上記実施例2-11に説明された手順に従ってn-ブタン分解能を試験した。結果が下表5に示される。この結果はこの発明により調製されたベータゼオライト生成物に比

実施例No. 活性化温度(℃)

33 550空気

【0031】実施例34

アンモニウム交換ステップを省略する点を除いて上記実施例18に説明された手順に従ってベータゼオライト生成物を調製した。交換ステップを省略する代りに、ベータゼオライト生成物を初期焼成ステップ後にハイドロニウムイオン交換した。上記実施例2-11に説明された手順

実施例No. 活性化温度(℃)

34 550空気

【0032】実施例35-36

ベータゼオライト生成物がアンモニウム交換ステップに続いて温度600℃の蒸気で水熱処理される点を除いて上記実施例18で説明された手順に従ってベータゼオライト生成物を調製した。蒸気処理で得られる生成物は完全に結晶質であった。ついでベータゼオライト生成物を温度650℃で活性化した後、上記実施例2-11に説明された手

実施例No. 活性化温度(℃)

35 650ヘリウム

36 650ヘリウム

【0033】実施例37

実施例18で調製された焼成アンモニウム交換ベータゼオライト生成物180gをピーカの蒸留水1リットル中でスラリー化した。ついで、蒸留水500ミリリットルに溶解したPt(NH₃)₄Cl₂ 0.60gを含む第二溶液をゼオライトスラリーに添加してベータゼオライトが白金交換された。得られたスラリーを濾過し、蒸留水で洗浄、乾燥し、粉化したアルミナバインダとともに押出成形して再び16時間乾燥した。押出成形物は0.32重量%の白金を含んでいた。押出成形物を2バッチに分割し、一つのバッチを空气中最高温度650℃で焼成（以下触媒Aと呼ぶ）、第二バッチを空气中最高温度540℃で焼成した（以下触媒Bと呼ぶ）。

【0034】実施例38

上記実施例37で調製された触媒A及び触媒Bの個別サン

較してこのベータゼオライト生成物の劣った活性を実証し、さらに要求される触媒調製ステップの重要性を裏付けている。

【表5】

n-ブタン消費	生成物中の	
%	n-ブタン,%	kA
50.2	3.7	67

10 に従ってベータゼオライト生成物のn-ブタン分解能を試験した。結果が下表6に示される。試験結果はハイドロニウム交換ベータゼオライトの分解能がアンモニウム交換ベータゼオライトに比較して劣ることを裏付けている。

【表6】

n-ブタン消費	生成物中の	
%	n-ブタン,%	kA
3.5	2.1	4

20

順に従ってn-ブタン分解能を試験した。結果が下表7に示されている。この結果はベータゼオライト生成物の水熱蒸気焼成或いは活性化が空气中或いは不活性雰囲気での熱焼成或いは活性化に比較して劣った活性を招くことを実証している。

【表7】

n-ブタン消費	生成物中の	
%	n-ブタン,%	kA
2.8	21.1	2
5.1	18.8	3

40

ブルについてステンレス鋼管（16mm内径）を構成する固定床マイクロリアクタユニットを使用してC₅/C₆異性化活性を評価した。0.25ないし0.42mmに寸法を合わせた選択された触媒A又は触媒Bの約8.0ないし12.0gをマイクロリアクタに充填し、200℃を越える温度の水素ガス流下で16時間還元した。60重量% n-C₅、35重量% n-C₆及び5重量%シクロヘキサンからなる原料を反応圧1,827kPa（250psig）、重量時間当り空間速度（WHSV）1.6hr▲上付き-1▼水素/炭化水素供給モル比及び下表8に指定される反応温度でマイクロリアクタへ導入した。選択された操作時間で生成物を収集しガスクロマトグラフィで分析した。生成物は異性体生成物に対するペンタン及びヘキサンの相対的範囲を求める手段として

【数式】

$$i-C_5\text{変換} = \frac{i-C_5}{i-C_5 + n-C_5}$$

$$2, 2\text{-DMB (ジメチルブタン) 変換} = \frac{2, 2\text{-DMB}}{\text{全}C_6\text{パラフィン}}$$

を求めていくつかの項目で評価された。その結果が表8に示されている。

以下余白

【表8】

触媒	反応温度(℃)	i-C ₅ 変換	2, 2-DMB変換	C ₅ ▲上付き+▼収率
A	251.7	62.9	18.1	98.5
A	260.0	68.1	19.0	97.3
A	265.6	69.2	19.2	95.7
A	273.6	69.1	19.0	92.4
B	251.7	55.7	13.5	98.9
B	260.0	63.1	15.1	97.8
B	265.6	66.5	16.1	96.5
B	273.9	68.9	18.0	93.7

上表8に示された結果が図1及び図2に図示されている。図1は実施例39で説明された異性化プロセスで確認されたC₅異性化変換とC₅▲上付き+▼収率の関係、特に、温度650℃で活性化されたベータゼオライト触媒、温度540℃で活性化されたベータゼオライト触媒及び実施例39に挙げた標準比較触媒を使用して全C₅パラフィンの重量% i-C₅及び重量% C₅▲上付き+▼収率を図示している。図2は実施例39で説明された異性化プロセスで確認されたC₆異性化変換とC₅▲上付き+▼収率の関係、特に、温度650℃で活性化されたベータゼオライト触媒、温度540℃で活性化されたベータゼオライト触媒及び下記の標準比較触媒を使用して全C₆パラフィンの重量% 2, 2-DMB (ジメチルブタン) 及び重量% C₅▲上付き+▼収率の関係を図示している。図1及び2から触媒能すなわち交換と選択能すなわち収率のいずれも、触媒が540℃と比較して650℃で活性化されると著しく向上するのが判る。標準比較触媒によるデルタ i-C₅

変換、デルタ 2, 2-DMB変換及びデルタRON (研究オクタン価) が60:40重量% n-C₅: n-C₆供給組成により96% C₅▲上付き+▼収率で以下の通り計算された。

デルタ i-C₅変換 = i-C₅変換 - 63.00

デルタ 2, 2-DMB変換 = 2, 2-DMB変換 - 17.00

デルタRON = 0.60 × 0.33 (i-C₅変換 - 63.00) + 0.40 × 0.65 (2, 2-DMB変換 - 17.00)

標準比較触媒は i-C₅変換63%、2, 2-DMB変換17%のH-モルデナイト触媒上の白金であった。上式において、0.60及び0.40は供給原料のn-ペンタン及びn-ヘキサン組成重量比率、0.33はイソペンタン (RON=94) と n-ペンタン (RON=71) のRONオクタン価差を100で割ったものであり、0.65は2, 2-DMB (RON=94) と n-ヘキサンのオクタン価差を100で割ったものである。結果が下表9に示されている。

【表9】

触媒	デルタ i-C ₅ 変換	デルタ 2, 2-DMB変換	デルタRON
A	6.25	2.25	1.82
B	4.40	-0.39	0.80
HS-10	0.0	0.0	0.00

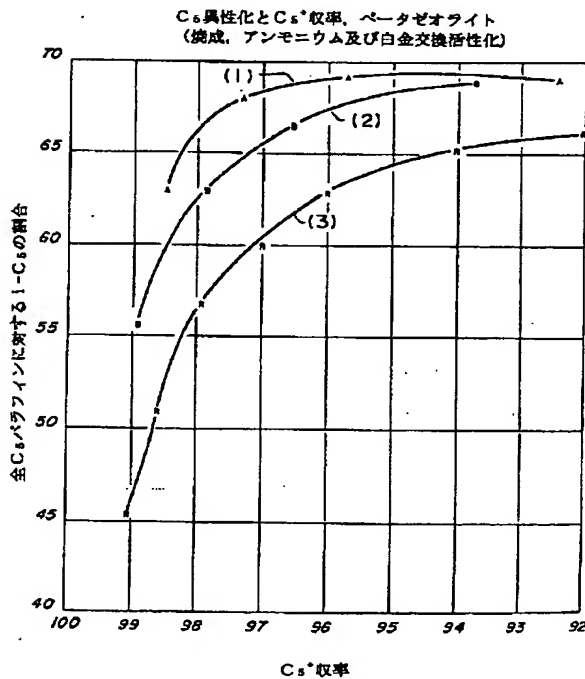
表9の結果は典型的な活性化温度である540℃で活性化された同一触媒の触媒能に比較して、C₅/C₆異性化プロセスで温度650℃で活性化されたベータゼオライトの卓越した触媒性能を示している。

【0035】実施例39

実施例1で調製されたアンモニウムイオン交換ベータゼオライトの乾燥重量約1gのサンプルを乾燥空気流下の浅い床で2時間活性化、オープンから取り出して冷却するため乾燥器内に置いた後3.5M NaCl溶液50mlへ投入した。ついで0.1N NaOH溶液で電位差滴定を行なった。滴

定結果は様々な活性化条件でゼオライトにより展開される酸性度の量及びタイプを示す。4種類のサンプルを450, 540, 650及び700℃で活性化し上述の要領で各サンプルの電位差滴定を行なった。結果が図3に示されている。450℃焼成後、2種類の酸性度が測定された。水和プロトン、 H_3O^+ ▲上付き+▼からの強酸性度とヒドロキシアリウムカチオン $Al(OH)^2$ ▲上付き+▼の弱酸族である。活性化温度が高くなると、弱酸族の量が増加する一方、強酸の量が減少した。明快な理論による訳ではないが、強酸性度の増加に実施例38、さらに図1及び2に示された実測異性化活性能さらに実施例2-11に示されたn-ブタン分解活性能によく対応する弱酸性度の増加が付随するのが判る。強酸性度(H_3O^+ ▲上付き+▼)が減少し弱酸性度($Al(OH)^2$ ▲上付き+▼)が増加すると異性化活性能が向上する。滴定で強酸性度がもはや観測されず、弱酸性度も極大である場合に向上した異性化活性能が見られる。650℃を越える焼成で弱酸性度が低下すると、異性化活性能もn-ブタン分解に関するkA値により減少するものと予想される。実施例2-11を参照されたい。

【図1】



【図面の簡単な説明】

【図1】焼成、アンモニウム交換、白金交換及び活性化されたベータゼオライト触媒を使用した炭化水素交換プロセスにおける異性化とペンタン収率の関係を図示している。

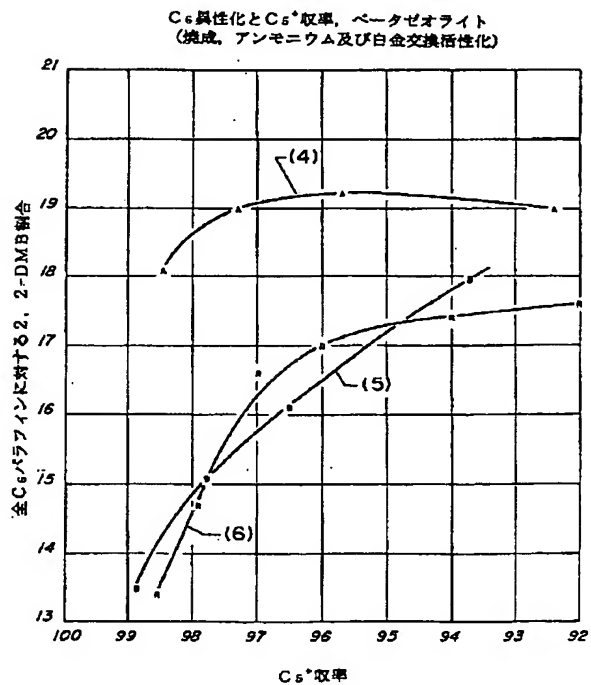
【図2】焼成、アンモニウム交換、白金交換及び活性化されたベータゼオライト触媒を使用した炭化水素交換プロセスにおける異性化とヘキサン収率の関係を図示している。

10 【図3】ベータゼオライトの弱酸族、強酸族及び活性化温度の関係を図示している。

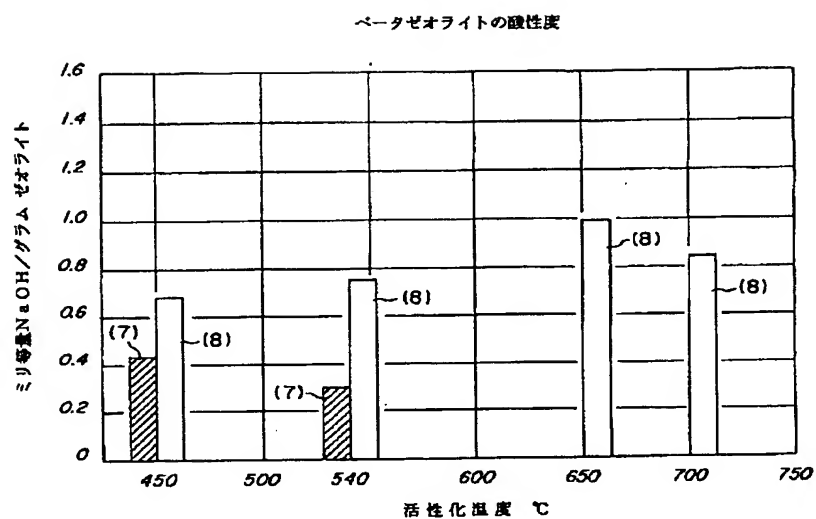
【符号の説明】

- (1) ベータ、650℃活性化
- (2) ベータ、540℃活性化
- (3) 対象
- (4) ベータ、650℃活性化
- (5) ベータ、540℃活性化
- (6) 対象
- (7) 弱酸、 H_3O^+
- 20 (8) 弱酸、 $Al(OH)^2$ ▲上付き+▼

【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 エディット エム. フラニガン
 アメリカ合衆国, 10603 ニューヨーク,
 ホワイトプレインズ, ウッドランド ヒル
 ス ロード 502番地